UNTERSUCHUNGEN ÜBER DICHTE, REIBUNG UND KAPILLARITÄT KRISTALLINISCHER FLÜSSIGKEITEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

ERNST SCHAEFER

AUS HALLE A. S.

HALLE A. S.
HOFBUCHDRUCKEREI C. A. KAEMMERER & CO.
1911.

Referent: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. **Dorn.**

Meinem Vater und dem Andenken
meiner Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544726_0087

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung 7
II. Das Versuchsmaterial 9
III. Der Heizapparat 12
IV. Dichte 14
V. Reibung 24
VI. Kapillarität 33
VII. Zusammenfassung 40

I. Einleitung.

Mit dem Namen „Flüssige Kristalle“ bezw. „Kristallinische Flüssigkeiten“ bezeichnet man eine Reihe organischer Verbindungen[1]), die beim Erhitzen aus dem kristallinisch-festen nicht unmittelbar in den isotrop-flüssigen Zustand, sondern zunächst in einen trübflüssigen Zwischenzustand übergehen, um dann erst bei weiterem Erhitzen sich in die klare isotrope Flüssigkeit zu verwandeln. Als Entdecker der flüssigen Kristalle pflegt man Lehmann und Reinitzer anzuführen; ersterer[2]) beobachtete im Jahre 1877, daß eine zähflüssige Modifikation des Jodsilbers, die zwischen 146° und 450° existiert, in Oktaedern kristallisiert; letzterer[3]) fand im Jahre 1888 am Cholesterylbenzoat einen merkwürdigen doppelten Schmelzpunkt. Er erkannte an der Substanz, daß sie zwischen dem kristallinisch-festen und dem isotrop-flüssigen Zustand beim Schmelzen eine neue Phase bildet, die, mit bloßem Auge betrachtet, trübe aussieht, unter dem Polarisationsmikroskop aber das Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nicols aufhellte. Er sprach daher von einem zweifachen Schmelzpunkt: der erste Schmelzpunkt liegt zwischen der kristallinisch-festen und der doppelbrechend-flüssigen Phase; zwischen dieser und der klaren isotropen Phase ist der zweite Schmelzpunkt. Beim Abkühlen folgen die Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge. Der Umstand, daß sich die Substanz in dem trübflüssigen Zustand insbesondere in optischer Be-

1) Schenck, Kristall. Flüssigk. und flüssig. Krist., Leipzig 1905.
2) Zeitschrift f. Kristallographie I, 120; ebenda: I, 492 (Anm.); 1877.
3) Monatshefte f. Chemie 9, 421; 1888.

ziehung wie ein anisotroper Körper verhält, hat zu der Bezeichnung „flüssige Kristalle“ geführt.

Die Entdeckung blieb aber nicht auf diese beiden Substanzen beschränkt; bald wurde an einer Reihe organischer Verbindungen ein ähnliches Verhalten konstatiert, so von Gattermann, Schenck, Vorländer u. a.[1]) Schenck war der erste, der die flüssigen Kristalle auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersuchte.[2]) Durch Vorländer[3]) gewann das Gebiet erneutes Interesse; ihm gelang es nämlich, Substanzen darzustellen, die nicht nur eine kristallinisch-flüssige Phase zeigen, sondern sogar zwei bis vier, und während man bisher nur trübe kristallinische Flüssigkeiten gekannt hatte, auch solche von vollkommen klarem Aussehen zu finden. Dickenschied[4]) hat im hiesigen physikalischen Institut die physikalischen Messungen von Dichte, Reibung und Kapillarität an einigen dieser neueren Körper ausgeführt. Auf Anregung und mit gütiger Unterstützung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dorn habe ich in der vorliegenden Arbeit unternommen, die Untersuchungen von Dickenschied fortzusetzen und auf einige andere Körper auszudehnen. Herrn Prof. Dr. Vorländer gebührt mein verbindlichster Dank, da er mir die nötigen Präparate gütigst zur Verfügung stellte.

---

1) Literaturangaben bei Vorländer: „Kristallinisch-flüssige Substanzen“, Stuttgart 1908.

2) R. Schenck: „Habilitationschrift“, Marburg 1897, und: „Kristallinische Flüssigk. und flüssige Kristalle, Leipzig 1905.

3) Zeitschrift f. physik. Chemie LVII 3, pag. 361 (1906); Berichte der deutschen chemisch. Gesellschaft XXXX. pag. 4532 (1907), dieselben XXXXI, pag. 2045 (1908); Vorländer, kristall.-flüss. Substanzen, pag, 34 ff.

4) Dickenschied, Dissertation, Halle 1908.

II. Das Versuchsmaterial.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende 3 Substanzen:

p-Anisolazophenoläthylkarbonat,
p-Acetophenonazophenetol,
p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat.

Sämtliche Präparate stammten aus dem chemischen Institut der Universität Halle. Über die Herstellung derselben findet sich Näheres in der unten verzeichneten Literatur.[1]) Eine beigegebene Tabelle gibt in der ersten Spalte den Namen, in der zweiten die chemische Formel der Substanz an. Betreffs der übrigen Spalten seien einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. Das Schmelzen und Erstarren der kristallinisch-flüssigen Substanzen geht in sehr verschiedener Weise vor sich, doch lassen sich unter den vielen Verbindungen leicht 2 Hauptgattungen herausfinden. Eine Reihe von Substanzen — und ihre Zahl überwiegt — gehen sowohl beim Schmelzen der kristallinisch festen Phase als auch beim Erstarren der isotrop-flüssigen Phase durch den kristallinisch-flüssigen Zustand. Man bezeichnet derartige Substanzen als „enantiotrop" sowohl gegen die kristallinisch-feste als auch gegen die amorph-flüssige Phase.[2]) Dem gegenüber stehen die „monotropen" kristallinischen Flüssigkeiten[2]); sie schmelzen direkt zur isotropen Flüssigkeit und lassen den kristallinisch-flüssigen Zustand nur auf dem Umwege beim Abkühlen der amorphen Schmelze erkennen. Um bei Substanzen mit mehreren anisotropen Phasen diese einfach zu unterscheiden, zählt man sie stets von der isotropen Phase aus, wie sie beim Abkühlen aufeinanderfolgen.[3])

1) R. Wilke, Dissertation, Halle 1909.

2) Schenck, kristall. Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905, Seite 44.

3) Vorländer, kristall. flüssige Substanzen, Stuttgart 1908, Seite 35.

No.	Name	Formel	Schmelzpunkte trübe	Schmelzpunkte klar	Anzahl der kristallinisch-flüssigen Phasen	Anzahl der festen Phasen	Verhalten der kristallinisch-flüssigen Phasen
1.	p-Anisolazophenol-äthylkarbonat	$CH_3O \cdot C_6H_4N = N \cdot C_6H_4O \cdot CO \cdot OC_2H_5$	88°—89°	114°	1	1	enantiotrop
2.	p-Acetophenon-azophenetol	$CH_3COC_6H_4N = NC_6H_4OC_2H_5$	—	128°—130°	3	1	enantiotrop, I dunkelpseudo-isotrop, II hellanisotrop, III dunkelpseudoisotrop
3.	Acetophenon-azophenoläthyl-karbonat	$CH_3COC_6H_4N = NC_6H_4OCOOC_2H_5$	115°—120°	126°	3	2	enantiotrop, I pseudoisotrop, II anisotrop, III flüssige Kristalle

Anm.: Die Bezeichnung „dunkelpseudoisotrop“ will nur das Aussehen der Substanz in der betreffenden Phase bei der mikroskopischen Untersuchung andeuten. Das anfangs aufgehellte Gesichtsfeld verdunkelt sich zwischen gekreuzten Nicols.

Zwischen der anisotropen Flüssigkeit und der amorphen Schmelze ist häufig eine pseudoisotrope Phase zu beobachten. Die Erscheinung der Pseudoisotropie besteht darin, daß das anfangs aufgehellte Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nicols sich verdunkelt, wie bei einer isotropen Schmelze; gleichwohl ist die Schmelze noch doppelbrechend, das schwarze Feld hellt sich vorübergehend auf beim gelinden Aufdrücken mit der Nadel und unterscheidet sich dadurch von der wahren isotropen Masse, die beim Aufdrücken unverändert bleibt. Was nun die übrigen Spalten der beigegebenen Tabelle angeht, so gibt die dritte die Schmelzpuukte an, und zwar den eigentlichen Schmelzpunkt und den Klärungspunkt; die beiden nächsten Spalten lassen die Anzahl der kristallinisch-flüssigen und der festen Phasen erkennen, während die letzte Spalte das Verhalten der kristallinisch-flüssigen Phasen charakterisiert.

Sämtliche Substanzen sind von R. Wilke[1]) zum ersten Mal beschrieben worden. Was die einzelnen Substanzen betrifft, so hat das p-Anisolazophenoläthylkarbonat eine kristallinisch-flüssige Phase; dieselbe ist enantiotrop, von trübem Aussehen; der Schmelzpunkt liegt nach Wilke bei 88°—89°, der Klärungspunkt bei 114°, nach meinen Messungen bei 90,5, bezw. 114,5°. Die Differenz mag vielleicht ihre Erklärung darin haben, daß die vom chemischen Institut angegebenen Temperaturen unkorrigiert sind, besonders der herausragende Faden nicht beachtet ist. Die Substanz war von gelb-braunem Aussehen; sie zeigte sich recht beständig, und es war nichts zu beobachten, was auf eine Zersetzung schließen lassen konnte, ein Umstand, mit dem man bei stärkerer Erwärmung möglicherweise rechnen kann, und der für die Beobachtungen stark ins Gewicht fällt. Das p-Acetophenonazophenetol war von orangerotem Aussehen; Wilke gibt als Schmelzpunkt 128°—130° an; ich fand denselben bei 127°. Die Substanz hat 3 kristallinisch-flüssige Phasen;

1) R. Wilke, Dissertation, Halle 1909.

die erste ist dunkelpseudoisotrop, die zweite hellanisotrop, die dritte wieder dunkelpseudoisotrop. Ich habe alle drei Phasen beobachten können, jedoch sind dieselben auf das sehr geringe Temperaturintervall von 1,5° beschränkt; bereits bei 129° beginnt die isotrope Phase. Auch hier liess nichts auf irgend eine Zersetzung schliessen. Was endlich die letzte Substanz angeht, p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat, so ist dieselbe ebenfalls enantiotrop und zeigt hinsichtlich des Verhaltens der kristallinisch-flüssigen Phasen Ähnlichkeit mit der vorigen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 115° und 120°, wie auch angegeben ist, den Klärungspunkt fand ich bei 125,5°, während Wilke 126° angibt. Auch diese Substanz hat drei kristallinisch-flüssige Phasen, die sich auch hier wieder auf das geringe Temperaturintervall von einigen Graden erstrecken. Von einer Zersetzung oder Veränderung des Aussehens war auch hier nichts zu merken; die Substanz bewahrte ihre orangene, teilweise bräunliche Farbe bis zu Ende. Die Umwandlungstemperaturen änderten sich im allgemeinen nicht; nur bei den Reibungsversuchen des p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat trat eine Verschiebung der Phase kr. fl. I ein. Die Bestimmung der Übergangstemperaturen, deren Ausführung in Anbetracht der geringen Temperaturintervalle längere Übung erforderte, wurde sowohl bei steigender wie bei fallender Temperatur vorgenommen. Unterkühlung ergab sich nicht dabei.

III. Der Heizapparat.

Um die zur Beobachtung erforderlichen Temperaturen zu gewinnen, wurde ein elektrischer Heizofen benutzt, der durch Umwicklung eines unten geschlossenen Glasrohres von 30 cm Länge und 4 cm Durchmesser mit Nickeldraht

hergestellt war. Anfänglich war die Umwicklung solenoidförmig und auch die ersten Versuche über Dichte wurden in diesem Ofen ausgeführt. Bei einer Untersuchung nun über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in kristallinisch-flüssigen Substanzen fand Vieth[1]) im hiesigen physikalischen Institut, dass ein kräftiges Magnetfeld einen Einfluss auf die Struktur der flüssigen Kristalle ausübte. Da infolgedessen die solenoidförmige Umwicklung der Heizspule das Entstehen eines Magnetfeldes bedingte, wurde dieselbe aufgegeben und durch eine bifilare ersetzt, da bei dieser Wicklung etwaige auftretende magnetische Kräfte sich aufheben. Jedoch konnte bei einer vorgenommenen Wiederholung einer Versuchsreihe ein Unterschied nicht gefunden werden, da das entstehende Magnetfeld zu schwach war. Um die Wärmeabgabe nach aussen zu verringern, wurde dieser Heizzylinder in ein Weinhold'sches Gefäss gestellt; der Zwischenraum wurde mit einem Öl ausgefüllt, das auch bei stärkerem Erwärmen sich rauchlos zeigte. Das von Dickenschied und zuerst auch von mir benutzte Paraffinöl hatte nicht den Vorteil und so wurde es durch Baumwollsamenöl ersetzt, das ein sehr schönes klares Aussehen wie Olivenöl hat. Oben wurde der Zwischenraum durch einen Ring aus Asbestpappe abgeschlossen. Der Ofen selbst endlich wurde, um eine möglichst gleichmässige Erwärmung zu erreichen, ebenfalls mit Öl gefüllt, und mit einem Rührer aus Kupferdraht versehen. Für die Versuche wurde nur der mittlere Teil des Ofens benutzt, da der obere und untere der Abkühlung am meisten ausgesetzt waren.

Auch bei meinen Versuchen hat sich diese Heizvorrichtung vorzüglich bewährt. Um die gewünschte Temperatur zu erlangen, war einfach ein Widerstand vorgeschaltet, dessen Regulierung nach einiger Übung jede Temperaturschwankung vermied, sodass die Temperatur

1) G. Vieth, Dissertation, Halle 1910.

stets konstant blieb. Die Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen, das dicht neben dem betreffenden Apparat im Heizofen hing; dasselbe war mit einem von der Reichsanstalt geprüften Normalthermometer verglichen.

IV. Dichte.

Die Dichte wurde analog den Versuchen von Schenck[1]) mit einem Dilatometer von einfacher Form (Figur 1) ausgeführt, dessen Hals mit einer mm-Skala versehen war. Das von Dickenschied benutzte Dilatometer konnte keine Verwendung finden, da sein Volumen für die in nur geringem Maße zur Verfügung stehenden Substanzen zu groß war. Infolgedessen wurde ein neues Dilatometer hergestellt, das ein geringeres Volumen hatte. Um aus der Einstellung der Flüssigkeit im Dilatometer sofort das von ihr eingenommene Volumen zu erhalten, ist eine vorherige Aichung des Dilatometers erforderlich. Zu dem Zweck wurde bestimmt:

1. Das Volumen eines mm-Skalenteils bei 0^0,
2. Der Ausdehnungskoeffizient des Glases,
3. Das Volumen des Dilatometers bis zur Nullmarke bei 0^0.

Um das Volumen eines mm-Skalenteils bei 0^0 zu bestimmen, wurde die Länge eines gewogenen Quecksilberfadens an verschiedene Stellen der Skala gemessen. Ist nun:

p das Gewicht des Quecksilbers in gr,
l die Länge des Quecksilberfadens ohne Meniskus in cm,

1) Schenck, Krist. Flüssigkeiten und fl. krist., Leipzig, 1905, S. 48.

h die Höhe des Meniskus in cm,
t′ die Temperatur des Quecksilbers,
s_0 seine Dichte bei 0°,
k sein Ausdehnungskoeffizient,
3β der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases,

so ergibt sich für das Volumen eines mm-Skalenteils bei 0°:

$$v_0 = \frac{1}{10(1+3\beta t')(1+h)} \left\{ \frac{p(1+kt')}{s_0} - \frac{1}{3}\pi h^3 \right\}$$

$$= \frac{v_{t'}}{1+3\beta t'} \quad \text{(S. Anm.)}$$

Zur Berechnung dieses Ausdrucks muss man aber noch den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases, 3β, kennen. Zu dem Zweck wurde das Dilatometer mit Quecksilber gefüllt, das Gewicht der eingeführten Menge bestimmt und seine Einstellung erst bei 0°, dann bei einer anderen Temperatur t° abgelesen. Aus dem Gewicht P der Quecksilberfüllung ergab sich sofort das Volumen bis zum oberen Rande des Meniskus bei 0° genügend nahe als:

$$V_0 = \frac{P}{s_0} + \frac{h^3\pi}{3},$$

wobei das Volumen des Meniskus konstant angesetzt wurde. Bezeichnet nun noch n_1 die Einstellung bei t°, n_0 die bei 0°, so ist:

$$V_0(1+kt) = \left\{ V_0 + (n_1 - n_0) \frac{v_{t'}}{1+3\beta t'} \right\} (1+3\beta t).$$

Hieraus ergibt sich als quadratische Gleichung für 3β:

$$(3\beta)^2 V_0 tt' + 3\beta (V_0 t + (n_1 - n_0) v_{t'} \cdot t - V_0 kt' \cdot t) = V_0 \cdot k \cdot t - (n_1 - n_0) v_{t'}.$$

Anm.: Vgl. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 11. Aufl., S. 102. hier: 1 + h, (Kohlr.: 1 — h), da 1 ohne Meniskus gezählt ist.

Bei Vernachlässigung des quadratischen Gliedes ergibt sich als genügende Näherung:

$$3\beta = \frac{V_0 \cdot k \cdot t - (n_1 - n_0) \cdot v_{t'}}{V_0 \cdot t + (n_1 - n_0) \cdot v_{t'} \cdot t - V_0 \cdot k \cdot t' \cdot t}$$

Setzt man diesen Wert von 3β in die obige Gleichung für v_0 ein, so lässt sich v_0 somit bestimmen; demnach findet man dann auch sofort den Dilatometerinhalt bis zur Nullmarke bei 0^0:

$$D_0 = V_0 - n_0 \cdot v_0.$$

Mittelst dieser Formeln wurden für die Konstanten des Dilatometers folgende numerischen Werte ermittelt:

1.

Skalenteile	v_0 in ccm
0 bis 2 cm	0,00095926
2 „ 4 „	0,00095963
4 „ 6 „	0,00095958
6 „ 8 „	0,00095891
8 „ 12 „	0,00095843
12 „ 16 „	0,00095938

Für die Untersuchungen kam nur die Strecke 0 bis 6 cm in Betracht.

2. $3\beta = 0{,}0_4 28935$

3. $V_0 = 0{,}65330$ ccm.

Ehe die Substanz in das Dilatometer gebracht war, wurde dasselbe sorgfältig mit Chromsäurelösung gereinigt, mit destilliertem Wasser ausgespült und durch längeres Erhitzen bei 130^0 im Vacuum getrocknet.[1])

1) Vergl. Schenck, Krist. Flüssigk. und flüss. Krist., S. 110.

Um das Dilatometer zu füllen, wurde ein Kapillartrichter (Figur 2) eingeführt,[1]) und die ganze Vorrichtung in den entleerten Heizofen gebracht. Hier hielt ein kleines Dreieck aus Kupferdraht das Dilatometer, ein durchbohrter Kork den Kapillartrichter in seiner Lage fest. Darauf wurde der Kapillartrichter mit fester Substanz beschickt; beim Erhitzen schmolz hier die Substanz, floss in das Dilatometer und füllte dieses. Die Temperatur wurde dabei — es kamen nur enantiotrope Körper in Betracht — kurz vor dem Übergangspunkt in die isotrope Phase gewählt; hier nämlich sind die Bedingungen für das Durchfliessen am günstigsten, wie die Untersuchungen über Reibung ergeben haben. Bei der Entleerung kam ein analoges Verfahren zur Anwendung; der Kapillartrichter wurde mit einer Hahnluftpumpe in Verbindung gesetzt und die flüssige Substanz durch diese aus dem Dilatometer in den Kapillartrichter zurückgesaugt.

Abgelesen wurde mit Hilfe einer Lupe, stets an der Meniskuskuppe. Will man das Gesamtvolumen der Flüssigkeit erhalten, so muss man daher zu dem aus der Einstellung berechneten Volumen noch das des Meniskus addieren. Da die Oberfläche sehr angenähert eine Halbkugel vom Radius der Röhre war, so ergibt sich für den nach oben konkaven Meniskus:

$$m = \frac{1}{3} r^3 \pi,$$

wo r der Radius der Röhre ist, oder:

$$m = \frac{1}{3} \pi \sqrt[3]{\frac{10 v_0}{\pi}}$$

Dieser Ausdruck kann, da er nur einen sehr kleinen Wert hat, konstant gesetzt werden; nimmt man für v_0 einen mittleren Wert an: 0,00095919, so ergibt sich für:

$$m = 0{,}000176 \text{ ccm.}$$

1) Eichwald, Dissertation, Marburg 1905.

Vor Einbringen einer neuen Substanz und nach ihrer Entfernung wurde jedesmal das leere Dilatometer gewogen. Ebenso wurde das gefüllte nach jeder einzelnen Versuchsreihe gewogen; dies war erforderlich, weil beim Schmelzen stets eine starke Entwicklung von Luftblasen auftrat, die die Einführung eines feinen Glasstäbchens zum Beseitigen derselben nötig machte, und damit war naturgemäss ein geringer Verlust an Substanz verbunden.

Nunmehr gilt die Beziehung:

$$\text{Dichte} = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}};$$

demnach wird man erhalten:

$$d = \frac{P\text{-}Q}{(D_0 + nv_0 + 0{,}000176)\ (1 + 3\beta t)}.$$

Hierin bedeutet:

P das Gewicht des gefüllten,

Q „ „ „ leeren Dilatometers,

n die Einstellung der Flüssigkeit bei der beobachteten Temperatur t^0.

Die übrigen Grössen behalten ihre frühere Bedeutung bei. Für eine möglichst grosse Zahl von Temperaturen wurde die Einstellung n beobachtet und zu jedem gefundenen Werte mittelst der obigen Formel für d die Dichte berechnet. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

I. p-Anisolazophenoläthylkarbonat.

	Temp.	Dichte	Temp.	Dichte
Serie I.	143,4°	0,98730		
	135,8°	0,99273		
	133,5°	0,99420		
	124,5°	1,00077		
	120,5°	1,00366		
	isotrop		anisotrop	

I. p-Anisolazophenoläthylkarbonat.

	Temp.	Dichte	Temp.	Dichte
Serie II.	118,6°	1,00514		
	122,5°	1,00220		
	126,0°	0,99942		
	130,6°	0,99638		
	136,8°	0,99203		
	141,2°	0,98879		
Serie III.	128,2°	0,99783	114,2°	1,01038
	116,5°	1,00690	112,0°	1,01231
	115,0°	1,00807	110,0°	1,01453
Serie IV.			108,4°	1,01615
			104,0°	1,02029
			99,5°	1,02476
	isotrop		anisotrop	

II. p-Acetophenonazophenetol.

	Temp.	Dichte	Temp.	Dichte
Serie I.	153,9°	0,94124	127,8°	0 96040
	140,9°	0,95053	128,5°	0,95969
	131,8°	0,95707	126,0°	0,96390
	129,8°	0,95832	125,0°	0,96489
	134,6°	0,95505		
Serie II.	165,5°	0,93371		
	156,0°	0,93982		
	150,5°	0,94375		
	144,2°	0,94828		
	136,0°	0,95404		
Serie III.	129,0°	0,95872	127,5°	0,96180
	132,1°	0,95672	127,0°	0,96263
	isotrop		anisotrop	

III. p-Acetophenonazopenoläthylkarbonat.

	Temp.	Dichte	Temp.	Dichte
Serie I.	151,1°	0,99711	123,8°	1,01801
	139,8°	1,00510	120,8°	1,02140
	132,2°	1,01025	111,2°	1,02997
	125,5°	1,01526		
	135,9°	1,00775		
Serie II.	128,3°	1,01316	114,2°	1,02756
	129,5°	1,01225	115,5°	1,02633
	138,0°	1,00628	118,2°	1,02394
	144,0°	1,00213	122,6°	1,01963
	146,0°	1,00072		
Serie III.			124,5°	1,01755
			121,6°	1,02061
			117,9°	1,02425
			116,5°	1,02538
			119,0°	1,02315
	isotrop		anisotrop	

Die Versuchsergebnisse sind in Figur 6—8 graphisch dargestellt; in den Kurven sind die Temperaturen als Abscissen, und die bei denselben beobachteten Dichten als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen. Hierdurch gewinnt man ein weit übersichtlicheres Bild von den Änderungen der Dichten beim Übergang aus einer Phase in die andere, als es aus den obenstehenden Tabellen möglich ist. Da eine merkliche Differenz zwischen den einzelnen Beobachtungsreihen nicht auftritt, so sind die verschiedenen Serien in eine Kurve vereinigt worden, da die grössere Zahl der bestimmten Punkte den wirklichen Verlauf der Kurve viel deutlicher hervortreten lässt. Dabei wurde eine Unterscheidung der einzelnen Reihen vorgenommen durch die Bezeichnungen: ×, ⊗, ⊠, u. s. w.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Dichte beim Übergang aus dem anisotrop-flüssigen in den isotrop-flüssigen Zustand; hier tritt bei den kristallinisch-flüssigen Substanzen eine plötzliche Dichteänderung ein. Der Übergang ist also wie der Schmelzvorgang mit einer Volumenzunahme verbunden. Die den Verlauf der Dichte darstellende Kurve macht an dieser Stelle einen Knick; sie nimmt die Form an.

Was meine Resultate angeht, so zeigt sich beim Anisolazophenoläthylkarbonat beim Übergangspunkt ein deutlicher Sprung; in der Nähe von 111° erfährt die Kurve eine schwache Richtungsänderung, jedoch liegt dieser Betrag vollkommen innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler. Beim Acetophenonazophenetol treten unmittelbar aufeinanderfolgend drei deutliche Sprünge auf; genaue Übergangspunkte sind bei Wilke[1]) nicht angegeben. Die dunkle pseudoisotrope Phase scheint bei 128,5° zu liegen (kr. fl. I), die hellanisotrope Phase bei 127,8° (kr. fl. II) und eine dunklere pseudoisotrope Phase bei 127,5° (kr. fl. III). Bei 127° ist der Schmelzpunkt. Die Dichten unterhalb dieses Punktes wurden im unterkühlten Zustand gefunden, bei steigender wie fallender Temperatur. Auch beim Acetophenonazophenoläthylkarbonat sieht man 3 Sprünge, die kurz aufeinanderfolgen. Die pseudoisotrope Phase liegt bei 124,5° (kr. fl. I), die anisotrope bei 123,8° (kr. fl. II), und dann folgen flüssige Kristalle bei 122,6° (kr. fl. III). Die Messungen sind im unterkühlten Zustand bis 111° vorgenommen worden.

Die Auffassung nun, dass die kristallinisch-flüssigen Substanzen neben der festen und der isotrop-flüssigen Phase eine neue selbständige und einheitliche Phase, die anisotrope, haben, ist auf lebhaften Widerspruch gestossen.

---

1) R. Wilke, Dissertation, Halle 1909.

Quincke, Tammann und Rotarski bestreiten, allerdings mit Unrecht, die chemische Reinheit des Untersuchungsmaterials. Quincke[1]) sah in den trüben Schmelzflüssen ein Haufwerk kleiner fester Kriställchen, die von Flüssigkeitshäutchen umgeben, in der isotropen Flüssigkeit schwimmen. Tammann[2]) und Rotarski[3]) hingegen fassten die anisotropen Flüssigkeiten auf als Emulsionen zweier isotroper Flüssigkeiten, als tropfenförmige Abscheidungen einer Verunreinigung in der isotropen, flüssigen Grundsubstanz, welche eine Depolarisation des polarisierten Lichtes, und so eine Aufhellung des Gesichtsfeldes zwischen gekreuzten Nicols bewirken sollen. Der strenge Beweis dafür, dass fremde Verunreinigungen die Ursache für das Auftreten der trüben Schmelzflüsse nicht sein können, ist von Schenck[4]) erbracht worden. Um die Quincke'sche Hypothese in aller Strenge zu prüfen, haben Abegg und Seitz[5]) aus der Grösse der Dielektrizitätskonstante der kristallinischen Flüssigkeit bezw. aus deren Verhältnis zu der Konstanten der klaren Schmelze und der festen Kristalle den Schluss gezogen, dass in der trüben Schmelze feste Kriställchen nicht vorhanden sein können. Die Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstanten der Stoffe im festen und flüssigen Zustande von Drude[6]) sowie von Abegg[7]) haben nämlich ergeben, dass beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eine sehr beträchtliche Abnahme der Dielektricitätskonstanten stattfindet. Würde nun die Trübung der anisotropen Flüssigkeiten bei der Abkühlung des klaren Schmelzflusses durch die Abscheidung fester Kristalle bedingt sein, so müsste zwischen den Kon-

1) G. Quincke, Wied. Annalen 53 (1894), S. 613.

2) G. Tammann, Annalen der Physik IV, 4 (1901). S. 524 und 8 (1902), S. 103.

3) Th. Rotarski, Ber. d. deutsch, Chem. Gesellsch. 36 (1903), S. 3158.

4) Schenck, Kirst. Flüssigk. u. flüssige Krist., S. 19ff.

5) Zeitschr. f. phys. Chemie 29 (1899), S. 491.

6) Zeitschr. f. phys. Chemie 23 (1897), S. 368.

7) Wied. Annalen 65 (1895), S. 229, und: 62 (1894), S. 257.

stanten in den beiden Zuständen eine sehr erhebliche Differenz bestehen. Untersuchungen von Abegg und Seitz,[1]) sowie von Eichwald[2]) haben aber ergeben, dass diese Differenz eine nur geringe ist; dagegen fanden sie, dass der Übergang aus dem trübflüssigen in den festen Zustand in einem starken Herabsinken der Dielektricitätskonstanten zum Ausdruck kommt. Einen Unterschied zwischen den verschiedenen flüssigen Phasen liessen die Messungen nicht erkennen. Erst Specht[3]) und dann auch Sultze[4]) fanden im hiesigen physikalischen Institut, dass auch in den flüssigen Phasen Differenzen in den Dielektricitätskonstanten auftreten. Specht hat nachgewiesen, dass molekulare Änderungen bei den Übergangspunkten nicht in Frage kommen können, und zwar mit Hülfe der Lorenz-Lorentz'schen Formel, nach der zwischen Dichte (d) und Dielektricitätskonstanten (D) die Beziehung besteht:

$$\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{d} = c$$

c hat für jede Substanz einen ganz bestimmten Wert, der von ihrer molekularen Beschaffenheit abhängt.

Mit molekularen Änderungen innerhalb einer Substanz wird also im allgemeinen auch eine Veränderung von c verbunden sein. Specht[3]) fand nun, dass die Differenz in der Grösse der Lorenz-Lorentz'schen Konstanten beim Übergang in eine andere Phase eine sehr geringe ist, die vollständig innerhalb der durch die Beobachtungsfehler bedingten Grenze liegt. Er schloss daraus, dass dem Ubergang zwischen den verschiedenen flüssigen Phasen keine chemischen Änderungen entsprechen. Zu gleichem Resultat kamen Sultze[4]) und Dickenschied[5]) auf Grund ihrer Untersuchungen. Leider konnte ich

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 29 (1899), S. 491.
2) Eichwald, Dissertation, Marburg 1904.
3) B. Specht, Dissertation, Halle 1908.
4) C. Sultze, Dissertation, Halle 1908.
5) Dickenschied, Dissertation, Halle 1908.

meine Resultate über die Dichte zur Prüfung der Lorenz-Lorentz'schen Konstanten nicht verwerten, da die Dielektricitätskonstanten für die vorliegenden Substanzen noch nicht bekannt sind.

Die Tatsache, dass die Dichte beim Übergang aus dem trübflüssigen in den isotropen Zustand eine sprungweise Änderung erfährt, wie sie bei den vorliegenden Substanzen beobachtet wurde, bildet ein starkes Argument gegen die Tammann'sche Emulsionshypothese;[1]) hierfür gibt diese keine Erklärung. Diskontinuitäten physikalischer Eigenschaften sind beim Klarwerden einer Emulsion ausgeschlossen. Da mit steigender Temperatur die Zusammensetzung der beiden Phasen sich einander mehr und mehr nähert, so kann die Überschreitung beim Übergang in eine andere Phase nie sprungweise erfolgen, sondern der Übergang ist ein allmählicher; die Kurve kann also höchstens den Verlauf annehmen: , aber niemals die Form: .[2])

V. Reibung.

Die Grösse der Zähigkeit bezw. der inneren Reibung wurde bestimmt nach der relativen Methode[3]) durch Kapillarausfluss. Als Apparat diente zur Ausführung der Messungen die in Figur 3 angegebene Form der Reibungsröhre; diese wurde von den Versuchen Dickenschieds her übernommen; es ist die bei ihm als Röhre II bezeichnete. Dieselbe besteht aus zwei unten miteinander verbundenen Schenkeln c_1 und

1) Schenck, Krist. Flüssigk. u. flüss. Kirst. S. 40.
2) Bose, Physik. Zeitschrift 8 (1907), S. 347.
3) Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 10 Aufl., S. 244.

c_2; c_2 enthält ein birnförmiges Gefäss b, das durch 2 Marken α und β abgegrenzt ist. Daran schliesst sich die Kapillare k, die in den zweiten Schenkel c_1 mündet; dieser erweitert sich unten zu einem cylindrischen Gefäss a, das mit einer Millimeterskala versehen ist, und dann verengt sich der Schenkel wieder. Die Kapillare war ungefähr 7 cm lang, ihr Durchmesser betrug etwa 0,029 cm.

Die relative Methode besteht nun darin, dass man die Zeit, welche die durch die Marken α und β des Gefässes b begrenzte Flüssigkeitsmenge der zu untersuchenden Substanz durch die Kapillare k braucht, mit der vergleicht, welche die gleiche Menge einer Flüssigkeit von bekanntem Reibungskoeffizienten unter vollkommen gleichen Umständen braucht. Will man daher bei diesem Verfahren einer recht genauen Bestimmung der Zähigkeit sicher sein, so ist eine konstante Höhenstellung der oberen Birne (b) zum unteren Anfangsniveau (a) für beide Substanzen erforderlich. Diese Bedingung ist leicht für Flüssigkeiten zu erfüllen, schwierig ist es aber ihr nachzukommen bei Körpern, die erst geschmolzen werden müssen. Man wendet daher folgendes Verfahren an: Man macht die Höhen nur annähernd gleich und stellt folgende Beziehung auf:

$$z : z_0 = (d \cdot \tau \cdot h) : (d_0 \cdot \tau_0 \cdot h_0).$$

Hierin bedeutet:

z die Zähigkeit (Reibungskoeffizient),
d die Dichte,
τ die Ausflusszeit,
h die mittlere Höhe der zu untersuchenden Substanz, z_0, d_0, τ_0, h_0

haben für die Vergleichsflüssigkeit analoge Bedeutung, unter „mittlerer Höhe“ versteht man dabei den Abstand des Mittels aus der kleinsten und grössten Einstellung in a, von dem Mittel aus den beiden Ausflussmarken α und β. Diese Formel ergibt mit grösster Annäherung den richtigen Wert für z,

solange h und h_0 sich nur wenig von einander unterscheiden. Zur Bestimmung von h und h_0 wurde das cylindrische Gefäss α mit einer Millimeterskala versehen und der Abstand eines Teilstriches von den beiden Marken α und β mit dem Kathetometer ausgemessen. Als Vergleichsflüssigkeit wurde Benzol verwendet. Die mittlere Höhe für dieselbe kann man sofort aus der Anfangs- und Endeinstellung der Flüssigkeit im Gefäss a bestimmen. Zur Ermittlung von τ_0 wurden bei verschiedenen Temperaturen Messungen der Ausflusszeit vorgenommen und die gefundenen Werte dann auf die gewünschte Temperatur reduziert mittels der Beziehung:

$$\tau_0 = \frac{z_0 \cdot d' \cdot \tau'}{z' \cdot d_0};$$

z_0, d_0, z' und d' wurden den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen. Für die Vergleichsflüssigkeit wurde nun gefunden:

	Temp. 24,5°
$h_0 = 6{,}65$ mm	$z_0 = 0{,}00600$
$\tau_0 = 93{,}0$ Sek.	$d_0 = 0{,}87569$

Die Anwendung eines äusseren Druckes war bei den Messungen nicht nötig, wie es z. B. bei einigen Versuchen von Dickenschied [1]) erforderlich war, da bei zwei von ihm untersuchten Substanzen die Zähigkeit sehr gross war, und ein allzulanges Erhitzen Zersetzungen der Substanzen zur Folge hatte.

Nach Einbringen der zu untersuchenden Substanz in das Gefäss a wurde dieselbe zum Schmelzen gebracht, mit Hilfe eines kleinen Handgebläses der Schmelzfluss durch die Kapillare k in die Höhe getrieben, und so füllte sich dann das birnförmige Gefass b mit dem Schmelzfluss an. Es war besonders darauf zu achten, dass nicht feste Teilchen in die Kapillare kamen, wodurch das Durchfliessen verlangsamt und merkliche Fehler verursacht werden. Neben der

1) Dickenschied, Dissertation, Halle 1908.

Anfangs- und Endeinstellung im Gefäss a wurde dann die Zeit gemessen, die das abgegrenzte Volumen Flüssigkeit zum Aufluss nötig hatte. Der Reibungskoeffizient z berechnet sich dann nach der obigen Formel durch:

$$z = z_0 \frac{d \cdot \tau \cdot h}{d_0 \cdot \tau \cdot h_0}.$$

Es ist unnötig, eine Temperaturkorrektion wegen der Ausdehnung des Glases bei den verschiedenen Temperaturen anzubringen. Dies folgt ohne weiteres aus der Gleichung, die die Konstanten der Flüssigkeit mit denen des Apparates verknüpft. Nach dem Poiseuille'schen Gesetz ist:

$$V = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{p}{z} \cdot \frac{r^4}{l} \cdot \tau; \qquad \text{oder:}$$

$$z = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot V} \cdot p \cdot \tau.$$

Hierin bezeichnet: p den Druck, der die Flüssigkeit treibt, r den Radius, l die Länge der Kapillare, und V das in der Zeit τ ausfliessende Volumen. Dieses wächst mit wachsender Temperatur, und ebenso die Länge der Kapillare, ausserdem vergrössert sich der Radius derselben, so dass sich diese Einflüsse kompensieren; das im Zähler und Nenner auftretende Korrektionsglied hebt sich weg.

Die erforderlichen Dichten d der zu untersuchenden Substanzen wurden den früheren Messungen entnommen. Zur Messung der Ausflusszeit diente ein vorher geprüfter Chronograph, der Fünftel-Sekunden anzeigte. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt. Der Reibungskoeffizient ist einmal absolut angegeben (η), dann aber bezogen auf den des Wassers bei 0^0, der gleich 100 gesetzt wird (z_w). Die Reihenfolge der Angaben ist chronologisch, um etwaige Änderungen der Substanz hervortreten zu lassen.

I. p-Anisolazophenoläthylkarbonat.

Temp	η	z_w
110,0°	0,06591	364,4
104,0°	0,07443	411,5
114,2°	0,06200	342,8
99,5°	0,08265	457,0
112,2°	0,06337	350,2
113,5°	0,06243	345,2
111,3°	0,06426	355,3

anisotrop

Temp.	η	z_w
141,2°	0,03875	214,2
130,6°	0,04419	244,3
126,0°	0,04784	264,5
118,6°	0,05540	306,3
115,0°	0,05903	326,4
128,2°	0,04764	254,3
124,5°	0,04930	272,6
120,5°	0,05362	295,5
133,5°	0,04298	234,6
136,8°	0,04061	224,5

isotrop

II. p-Acetophenonazophenetol.

Temp.	η	z_w
127,0°	0,02896	160,1
128,5°	0,03255	180,0
124,0°	0,02849	157,5
125,0°	0,02788	154,1
126,0°	0,02789	154,2
127,8°	0,03161	174,8
127,5°	0,03052	168,7

anisotrop

Temp.	η	z_w
156,0 °	0,01974	109,2
144,2 °	0,02427	134,2
134,6 °	0,02887	159,6
131,8 °	0,03042	168,2
129,0 °	0,03249	179,6
129,8 °	0,03181	175,8
136,0 °	0,02816	155,7
150,5 °	0,02167	119,8

isotrop

III. p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat.

Temp.	η	z_w
122,6 °	0,05374	297,1
123,8 °	0,05768	318,9
120,8 °	0,05089	281,4
118,2 °	0,05011	277,1
116,5 °	0,05116	282,9
124,5 °	0,05631	311,3
115,5 °	0,05198	287,4
114,2 °	0,05315	293,9

anisotrop

Temp.	η	z_w
128,3 °	0,05152	284,9
132,2 °	0,04825	266,8
125,5 °	0,05498	303,9
139,8 °	0,04193	231,8
146,0 °	0,03732	202,4

isotrop

In den Figuren 9—11 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt; auf diese Weise wird die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Temperatur recht deutlich veranschaulicht. Da die innere Reibung verschieden bei den einzelnen Substanzen ist, womit natürlich auch eine verschieden starke Änderung der Konstanten mit der Temperatur verbunden ist, so ist für jede Darstellung ein anderer Massstab zu Grunde gelegt worden.

Bei den meisten der bisher untersuchten Substanzen hat man eine Änderung der Zähigkeit beim Klärungspunkt gefunden, die folgenden Verlauf hat: ⌣⌢. Es hat sich als höchst eigentümliche Tatsache herausgestellt, dass die kristallinisch-flüssige Phase viel weniger zähe ist als die zugehörige isotropflüssige Phase, obgleich erstere bei tieferen Temperaturen liegt, und die Zähigkeit in der Regel mit steigender Temperatur abnimmt. Die anisotrope Phase ist also bedeutend beweglicher als die isotrope. Das haben bereits Schenck[1]), Eichwald[2]), Bose[3]), Dickenschied[4]) u. a. für eine Reihe anderer kristallinischen Flüssigkeiten festgestellt. Die Zähigkeit nimmt bei dem trüben Schmelzfluss mit steigender Temperatur ab und wächst beim Klärungspunkt auf einen viel höheren Betrag an.

Dass es aber auch Stoffe gibt, bei denen die anisotrope Phase die grössere Zähigkeit besitzt, zeigen die Beobachtungen, die Schenck am Cholestenylbenzoat[5]), und Eichwald am p-Azoxybenzoesäureaethylester[5]) machten. Auch Dickenschied[6]) fand, dass die Zähigkeitskurve des Äthoxybenzalamino -α- Äthylzimmtsäureäthylester eine Gestalt aufweist, wie sie sonst nur bei der Dichte auftritt.

1) Schenck, Krist. Flüssigk. und fl. Kristalle.
2) Eichwald, Dissertation, Marburg 1905.
3) Bose u. Conrat, Physik. Zeitschrift, 9 (1908), S. 169.
4) Dickenschied, Dissertation, Halle 1908.
5) Schenck, Krist. Flüssigk. und flüssige Kristalle.
6) Dickenschied, Dissertation, Halle 1908.

Dies Verhalten fand ich beim p-Anisolasolazophenoläthylkarbonat, dem zähesten der untersuchten Stoffe; für diese sprunghafte Änderung der Zähigkeit beim Klärungspunkt bleibt aber die Emulsionstheorie die Erklärung schuldig.

Im Gegensatz zu dieser Substanz zeigen die beiden anderen, p-Acetophenonazophenetol, und p-Acethophenonazophenoläthylkarbonat, dass die Zähigkeit in der anisotropen Phase eine beträchtlich geringere ist als in dem benachbarten Teil der isotropen Flüssigkeit. Die Kurve des p-Acetophenonazophenetols weist nach anfänglichem Fallen mitten in der anisotropen Phase ein Minimum auf; darauf steigt sie erst langsam, dann sehr rasch nach den Übergangspunkten hin an; bei Eintritt der isotropen Phase ändert sie mit scharfem Knick der Richtung und fällt dann wieder. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Kurve des p-Acetophenonazophenoläthylkarbonats. Auch hier ist innerhalb der anisotropen Phase ein Minimum, jedoch tritt hier die merkwürdige Tatsache auf, dass die bei 124,5° liegende Phase, kr. fl. I, bereits innerhalb des Kurvenzugs erscheint, der die isotrope Phase charakterisiert. Möglicherweise hat eine Verschiebung des Umwandlungspunktes stattgefunden.

Die Tatsache nun, dass beim Übergang in die isotrope Phase die oben erwähnte Diskontinuität auftritt, und dass die anisotrope Phase bei weitem die beweglichere ist, ist sowohl ein Argument gegen die Quincke'sche Theorie wie gegen die Tammann'sche Emulsionshypothese. Nach der ersteren sollte man erwarten, dass das Auftreten fester Kriställchen in der isotropen Flüssigkeit viel eher ein Anwachsen als eine Abnahme der Viskosität zur Folge haben würde. Hingegen können Diskontinuitäten bei Klärung einer Emulsion überhaupt nicht auftreten, wie die Messungen Eichwalds [1]) an wirklichen Emulsionen ergeben haben. Die dort gefundenen Kurven zeigen nur einen schwachen Knick, aber keinen merklichen Sprung.

---

1) Schenck, Krist. Flüssigk. und flüssige Kristalle.

Bose[1]) fasst seine Untersuchungen über Emulsionen dahin zusammen, dass die Änderungen, die die Form haben ⌣⌢, keinesfalls als Beweise gegen die Richtigkeit der Emulsionstheorie ins Feld geführt werden können, und hat später experimentell nachgewiesen,[2]) dass die Reibungsanomalien nicht als experimentum crucis gegen die Tammann'sche Hypothese gelten könnten. Nach Befunden Vorländers, insbesondere nach der Realisierung dickerer Schichten völlig klarer durchsichtiger anisotroper Flüssigkeiten ist er aber zum Schluss gekommen, dass jede emulsionstheoretische Deutung ausgeschlossen erscheint. Er gibt eine neue Theorie der anisotropen Flüssigkeiten,[3]) die Schwarmtheorie. Eine endliche Masse einer anisotroper Flüssigkeit würde nach dieser Anschauungsweise aus Molekülschwärmen bestehen, derart, dass in jedem solchen Schwarm die Moleküle zwar völlig frei beweglich, aber bezüglich ihrer Richtungen mit einer Vorzugsrichtung behaftet wären. Die Trübung wäre durch das Durcheinander der verschiedenen Schwärme bedingt. Auf Grund dieser Schwarmtheorie vermutet er, dass diese Viskositätsanomalien bei anisotropen Flüssigkeiten im turburlenten Strömungszustand geringer sein würden, da die auftretenden Wirbel die Schwärme der ihrer Richtung nach geordneten Moleküle mehr oder weniger zerstören müssen. Auf Grund der gesamten Tatsachen kann man wohl sagen, dass hinsichtlich des Viskositätsverlaufes keinerlei Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien der anisotropen Flüssigkeiten möglich ist.

Schenck,[1]) der ob des auffallenden Verhaltens in Bezug auf die Zähigkeit die Frage aufgeworfen hat, ob man auf die anisotropen Flüssigkeiten die Poiseuille'sche Gleichung anwenden dürfe, kommt zu dem Ergebnis, dass die An-

1) Bose, Physikal. Zeitschrift 8 (1907), S. 353.
2) Bose, Physikal. Zeitschrift 9 (1908), S. 707.
3) Bose, Physikal. Zeitschrift 9 (1908), S. 708.
und 10 (1909), S. 232.
4) Schenck, Krist. Flüssigk. und flüssige Kristalle.

wendung der Gleichung zu Recht besteht und die Reibungskoeffizienten wirklich ein Mass für die Zähigkeit sind. Die Gleichung gilt nämlich nur, wenn die Flüssigkeit die Wände der Kapillare benetzt. Dass nun die anisotropen Flüssigkeiten wirklich die Glaswände benetzen, dafür spricht der stets konkave Meniskus, sowie die Tatsache, dass bei den Versuchen über Kapillarität nur stets positive kapillare Steighöhen beobachtet wurden.

VI. Kapillarität.

Die Oberflächenspannung oder Kapillaritätskonstante wurde durch Messung der kapillaren Steighöhe bestimmt. Die Anordnung des Apparates und die Ausführung der Versuche wurde nach den Angaben von Schenck[1]) vorgenommen. Der Apparat besteht aus zwei Teilen; der erste (Figur 4) stellt ein mit einer Millimeterskala versehenes enges Glasrohr a dar, das als Beobachtungsrohr dient; daran ist seitlich die Glasröhre b angeschmolzen; a und b stehen oben miteinander in Verbindung (c).

Den zweiten Teil bildet die Kapillare (Figur 5). Die eigentliche Kapillare k ist oben und unten zugeschmolzen und mit seitlichen Öffnungen (α, β) versehen. An den beiden Enden befinden sich Verdickungen g, die bei den Versuchen für eine senkrechte Stellung der Kapillare im Beobachtungsrohre sorgen sollen.[2]) Die Kapillare k wurde sorgfältigst ausgesucht; das Röhrchen zeigte sich sehr gleichmässig im Kaliber. Die Bestimmung des Radius erfolgte

1) Schenck, Krist. Flüssigk. und flüssige Kristalle.
2) Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie 12, S. 448.

durch Auswägen mit Quecksilber. Dabei kann die oben (S. 19) benutzte Formel

$$v_0 = \frac{1}{10\,(1+3\beta t')\,(1+h)}\left[\frac{p\,(1+kt')}{s_0} - \frac{1}{3}\,\pi h^3\right]$$

Verwendung finden. Da die Meniskushöhe hier sehr klein ist, so kann ihre dritte Potenz vernachlässigt werden, und die Formel reduziert sich auf

$$r = \sqrt{\frac{p\,(1+kt)}{\pi\, s_0\,(1+h).}}$$

Mit Benutzung dieser Formel ergab sich:

$$r = 0{,}011789 \text{ cm.}$$

Zur Reinigung des Beobachtungsrohres sowie der Kapillare wurde zunächst Chromsäurelösung, darauf Wasserdampf durchgesaugt. Die ausgedämpften Röhren wurden dann durch Erhitzen auf 130° im Vacuum getrocknet. Alsdann wurde das Rohr b mit fester Substanz beschickt, die Kapillare in a eingeführt, das Ganze unter Erwärmen von a und des oberen Teiles von b soweit als möglich evacuiert und schliesslich zugeschmolzen. Im Heizgefäss wurde nun die Substanz zum Schmelzen gebracht, der Schmelzfluss floss von b nach dem Beobachtungsrohr a hinüber, füllte den unteren Teil an und drang in die Kapillare ein, an der die Steighöhe mit einer Lupe abgelesen werden konnte. Der Grund dafür, dass die Substanz nicht im Beobachtungsrohr selbst geschmolzen wurde, war, dass das Eindringen kleiner Luftblasen, wie sie beim Schmelzen stets auftraten, in die Kapillare verhindert werden sollte. Die bekannte Formel für die Oberflächenspannung:

$$\alpha = \frac{1}{2}\,r \cdot d \cdot g\left(h + \frac{1}{3}\,r\right),$$

worin h die abgelesene Steighöhe, g die Schwerebeschleunigung bezeichnet, kann hier zur Berechnung nicht verwendet werden. Damit diese Beziehung gilt, muss die Oberfläche der äusseren Flüssigkeit eben sein. In vorliegendem

Falle haben wir es aber mit einer stark gekrümmten Oberfläche zu tun. Man muss daher, um die wirkliche kapillare Steighöhe H der Flüssigkeit zu erhalten, zu der abgelesenen h noch diejenige (H_1) in dem Raume addieren, der von der äusseren Fläche der Kapillare und der innern des Beobachtungsrohres begrenzt wird. Diese beiden Flächen sind nahezu zwei koachsiale Cylinderflächen. Um die Steighöhe H_1 in einem derartigen Raume zu bestimmen, benutze ich das von Dickenschied [1]) angegebene Verfahren. Man setzt für die Oberfläche der Flüssigkeit, die in Wirklichkeit eine nach oben konkave Rotationsfläche von nicht genau bekanntem radialen Querschnitt ist, diesen Schnitt als Halbkreis vom Abstand der beiden koachsialen Flächen als Durchmesser an. Ist dann R. der Radius der äusseren Fläche, und bezeichnet ϱ den der innern, so ist das Gewicht der gehobenen Flüssigkeitsmenge:

$$\left\{H_1 + \frac{R-\varrho}{2}\left(1-\frac{\pi}{4}\right)\right\}(R^2-\varrho^2)\cdot\pi\cdot d\cdot g.$$

Die Oberflächenspannung, durch die der Schwere das Gleichgewicht gehalten wird, ist andererseits:

$$2\pi(R+\varrho)\cdot\alpha.$$

Demnach muss die Gleichung bestehen:

$$\left\{H_1 + \frac{R-\varrho}{2}\left(1-\frac{\pi}{4}\right)\right\}(R^2-\varrho^2)\,\pi\cdot d\cdot g = 2\pi(R+\varrho)\cdot\alpha.$$

Daraus folgt:

$$H_1 = \frac{2\alpha}{(R-\varrho)\,d\cdot g} - \frac{1}{2}(R-\varrho)\left(1-\frac{\pi}{4}\right).$$

Ebenso gilt für H die Gleichung:

$$H = \frac{2\alpha}{r\cdot d\cdot g} - \frac{1}{3}r.$$

Durch Subtraktion beider Gleichungen ergibt sich:

$$H - H_1 = h = \frac{2\alpha}{d\cdot g}\cdot\frac{R-\varrho-r}{r\,(R-\varrho)} - \left[\frac{1}{3}\,r - \frac{1}{2}(R-\varrho)\left(1-\frac{\pi}{4}\right)\right]$$

[1]) Dickenschied, Dissertation, Halle 1908.

Diese Gleichung enthält eine Beziehung zwischen der abgelesenen Höhe h und der Kapillarkonstanten α. Löst man die Gleichung nach α auf, so erhält man als Formel für die Kapillarkonstante:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{(R-\varrho)\, r \cdot d \cdot g}{R-\varrho-r} \left\{ h + \frac{1}{3} r - \frac{1}{2} (R-\varrho) \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \right\},$$

oder:

$$\alpha = \frac{1}{2} \cdot A \cdot r\, d \cdot g \left\{ h + \frac{1}{3} r - \frac{1}{2} B \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \right\}.$$

Dabei ist:

$$A = \frac{R-\varrho}{R-\varrho-r}, \quad B = R-\varrho.$$

Die Dichte d kann den früheren Beobachtungen entnommen werden; die Schwerebeschleunigung g ist für H alle gleich 981,194 zu setzen; die Konstanten A und B des Apparates hängen durch die Relation miteinander zusammen:

$$A = \frac{B}{B-r}.$$

Um diese Konstanten zu ermitteln, benutzt man die Gleichung:

$$H + \frac{1}{3} r = A \cdot \left\{ h + \frac{1}{3} r - \frac{1}{2} B \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \right\}.$$

Diese Gleichung folgt durch Elimination von α aus den Gleichungen für H und h. Zur Bestimmung dieser beiden Höhen wurden Aichungsmessungen mit Benzol vorgenommen. Bei gleicher Temperatur wurde einmal die Steighöhe in einem weiten Becherglase (H), und dann in dem Beobachtungsrohre a (Figur 4) (h) bestimmt. Danach ergaben sich für A und B folgende Werte:

$$A = 1{,}050_8$$
$$B = 0{,}243_7$$

Im folgenden sind die Ergebnisse zusammengestellt.

I. p-Anisolazophenoläthylkarbonat.

	Temp.	Kapillarkonst	Temp.	Kapillarkonst.
Serie I.	141,2°	27,991		
	135,7°	28,435		
	128,2°	28,975		
	124,5°	29,243		
	118,6°	29,554		
Serie II.	120,5°	29,449		
	130,6°	28,832		
	136,8°	28,349		
Serie III.	143,4°	27,829	114,2°	29,831
	133,5°	28,628	110,0°	30,145
	126,0°	29,143	104,0°	30,495
	115,0°	29,701	99,5°	30,753
	isotrop		anisotrop	

II. p-Acetophenonazophenetol.

	Temp.	Kapillarkonst.	Temp.	Kapillarkonst.
Serie I.	150,5°	25,225	128,5°	25,652
	140,9°	25,407	127,0°	25,730
	132,1°	25,572	125,0°	25,791
Serie II.	144,2°	25,346	127,8°	25,670
	153,9°	25,158	126,0°	25,764
	165,5°	24,958	127,5°	25,708
	131,8°	25,581		
	129,9°	25,616		
Serie III.	156,0°	25,120		
	136,0°	25,500		
	134,6°	25,527		
	129,0°	25,626		
	isotrop.		anisotrop.	

III. p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat.

	Temp.	Kapillarkonst.	Temp.	Kapillarkonst.
Serie I.	144,0°	27,905	124,5°	28,250
	132,2°	28,108	122,6°	28,307
	129,5°	28,164	118,2°	28,390
Serie II.	135,9°	28,038	123,8°	28,263
	128,3°	28,190	120,8°	28,339
	125,5°	28,246	116,5°	28,428
	isotrop		anisotrop.	

Sowohl beim p-Acetophenonazophenetol wie beim p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat ändert sich die Steighöhe in dem ganzen Temperaturintervall nur um 0,01 bis höchstens 0,02 cm; dieser Betrag liegt vollkommen innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler. Da demnach die Änderung der Kapillarkonstanten mit der Temperatur in beiden Fällen im wesentlichen nur durch die Dichte bedingt ist, so konnte von einer graphischen Darstellung abgesehen werden. Das Verhalten der kapillaren Steighöhe gegenüber der Temperatur blieb das gleiche, obwohl besonders darauf geachtet wurde, ob etwa durch Kippen des Apparates eine Änderung der Einstellung bewirkt würde. Die erste Substanz, p-Anisolazophenoläthylkarbonat ändert ihre kapillare Steighöhe bedeutend stärker mit der Temperatur; das Verhalten der Kapillaritätskonstanten veranschaulicht Figur 12; die Kurve zeigt am Übergangspunkt einen Knick, und ändert ihren Verlauf etwas.

Mit Hülfe der Oberflächenspannung ist man nun im Stande, die isotropen Phasen vorliegender Substanzen auf etwaige molekularen Änderungen hin zu prüfen.[1]) Bezeichnet man mit α die Oberflächenspannung, mit M das aus der chemischen Formel berechnete Molekulargewicht, mit t

1) Schenck, Krist. Flüssigkeit u. flüssige Kristalle.

die Beobachtungstemperatur, mit s die Dichte, so ist nach dem Gesetz von Eötvös:

$$k = \frac{\alpha_1 \left(\frac{M}{s_1}\right)^{\frac{2}{3}} - \alpha_2 \left(\frac{M}{s_2}\right)^{\frac{2}{3}}}{t_2 - t_1}$$

Das Produkt $\alpha \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$ bezeichnet man als molekulare Oberflächenenergie; k heißt der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie; der Wert von M beträgt bei allen normalen Flüssigkeiten 2,12, d. h. es nimmt die molekulare Oberflächenenergie bei einer Temperatursteigerung von einem Grad um 2,12 Erg/qcm ab.[1]) Abweichungen von diesem normalen Werte des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie zeigen demnach, daß in den Flüssigkeiten chemische Ändernngen verlaufen. Sie sind ein Zeichen für Polymerisations- und Isomerisationsvorgänge. Mit Hülfe dieser Beziehungen liefern nun meine Beobachtungen:

Substanz	Temperaturintervall	k
p-Anisolazo-phenoläthyl-karbonat (M = 300)	118,6°—141,2°	2,48
	120,5°—136,8°	2,41
	115,0°—143,4°	2,32
p-Acetophe-nonazophene-tol (M = 268)	132,1°—150,5°	0,27
	129,8°—165,5°	0,26
	129,0°—156,0°	0,26
p-Acetophenon-azophenoläthyl-karbonat (M = 312)	129,5°—144,0°	0,21
	125,5°—135,9°	0,30

Von den drei untersuchten Substanzen treten bei den beiden letzten erhebliche Abweichungen von dem Normal-

1) Eötvös, Wied. Annalen 27, S. 452; Ramsay u. Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie 12, S. 433.

wert $k = 2{,}12$ auf. Etwas zu groß ist der Temperaturkoeffizient beim p-Anisolazophenoläthylkarbonat, indes bewegt er sich noch inerhalb der Grenzen, die man auch sonst bei zweifellos normalen Flüssigkeiten findet. Für die beiden anderen Substanzen ist dagegen zu schliessen, daß innerhalb der isotropen Phase molekulare Änderungen vor sich gehen, daß also eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts eintritt.

VII. Zusammenfassung.

1. Es wurden folgende Substanzen untersucht:
   p-Anisolazophenoläthylkarbonat,
   p-Acetophenonazophenetol,
   p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat.

2. Bei allen Substanzen ändert sich die Dichte an den Übergangspunkten sprunghaft.

3. Die Zähigkeit zeigt bei den beiden letzten Substanzen mitten in der anisotropen Phase ein Minimum, und ihre Kure verläuft in der Form ⌣; nur bei der ersten Substanz ist die anisotrope Phase die zähere, und der Übergang erfolgt mit einem Sprung.

4. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie weicht bei den beiden letzten Substanzen von dem normalen Wert 2,12 erheblich ab, was auf eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in der isotropen Phase schliessen lässt. Nur die erste Substanz zeigt ein normales Verhalten hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Ernst August Schaefer, am 19. Januar 1885 zu Halle a. S. als Sohn des Kaufmanns August Schaefer und seiner Ehefrau (†), Marie geb. Grund. Meine Schulbildung erhielt ich auf der Vorschule des Stadtgymnasiums zu Halle a. S., auf dem Stadtgymnasium und der höheren Lehranstalt von Dr. Krause in Halle a. S. Nachdem ich Michaelis 1904 auf dem Gymnasium zu Sangerhausen das Zeugnis der Reife erlangt hatte, widmete ich mich dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften auf der Universität meiner Vaterstadt, an der ich gegenwärtig noch das verlängerte Bürgerrecht geniesse.

Das examen rigorosum bestand ich am 20. Februar 1911.

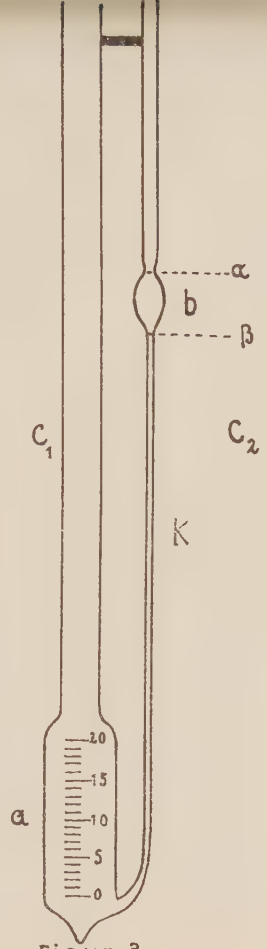
Während meines Aufenthaltes auf der Universität waren meine Lehrer die Herren Professoren und Dozenten:

Bernstein, Cantor, Doebner (†), Dorn, Ebbinghaus (†), Eberhard, Fries, Gutzmer, Riehl, Schmidt, Vaihinger, Volhard (†), Walther, Wangerin.

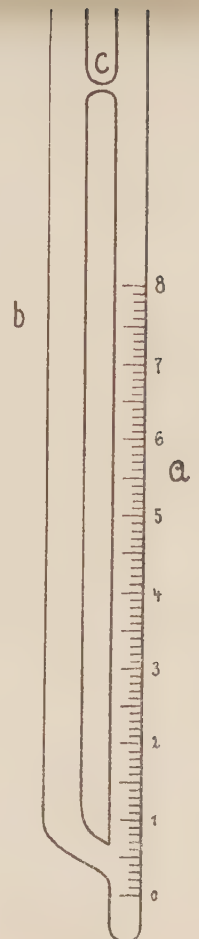
Alle diese Herren mögen meines Dankes versichert sein.

Figur 1.

Figur 2.

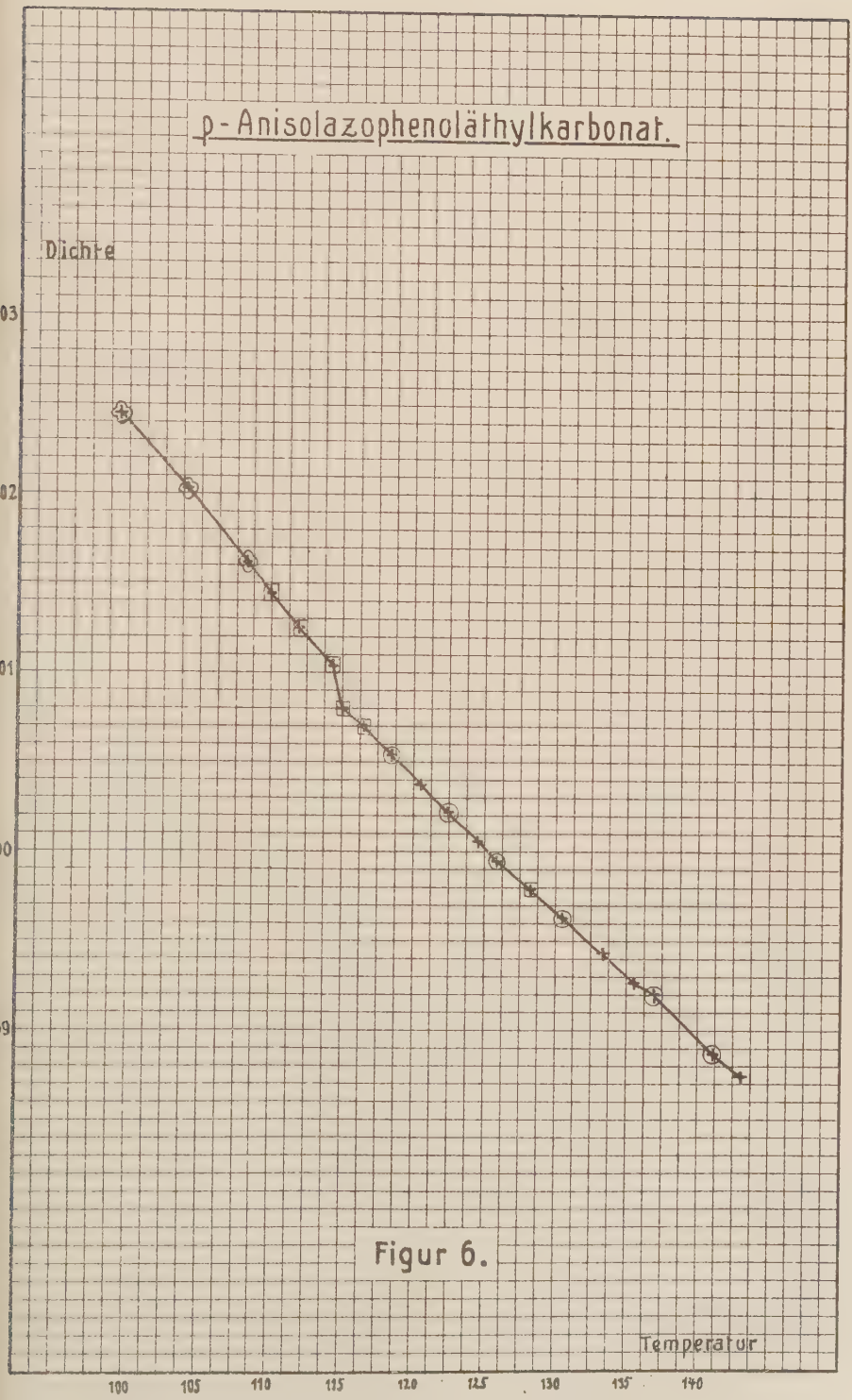


Figur 3

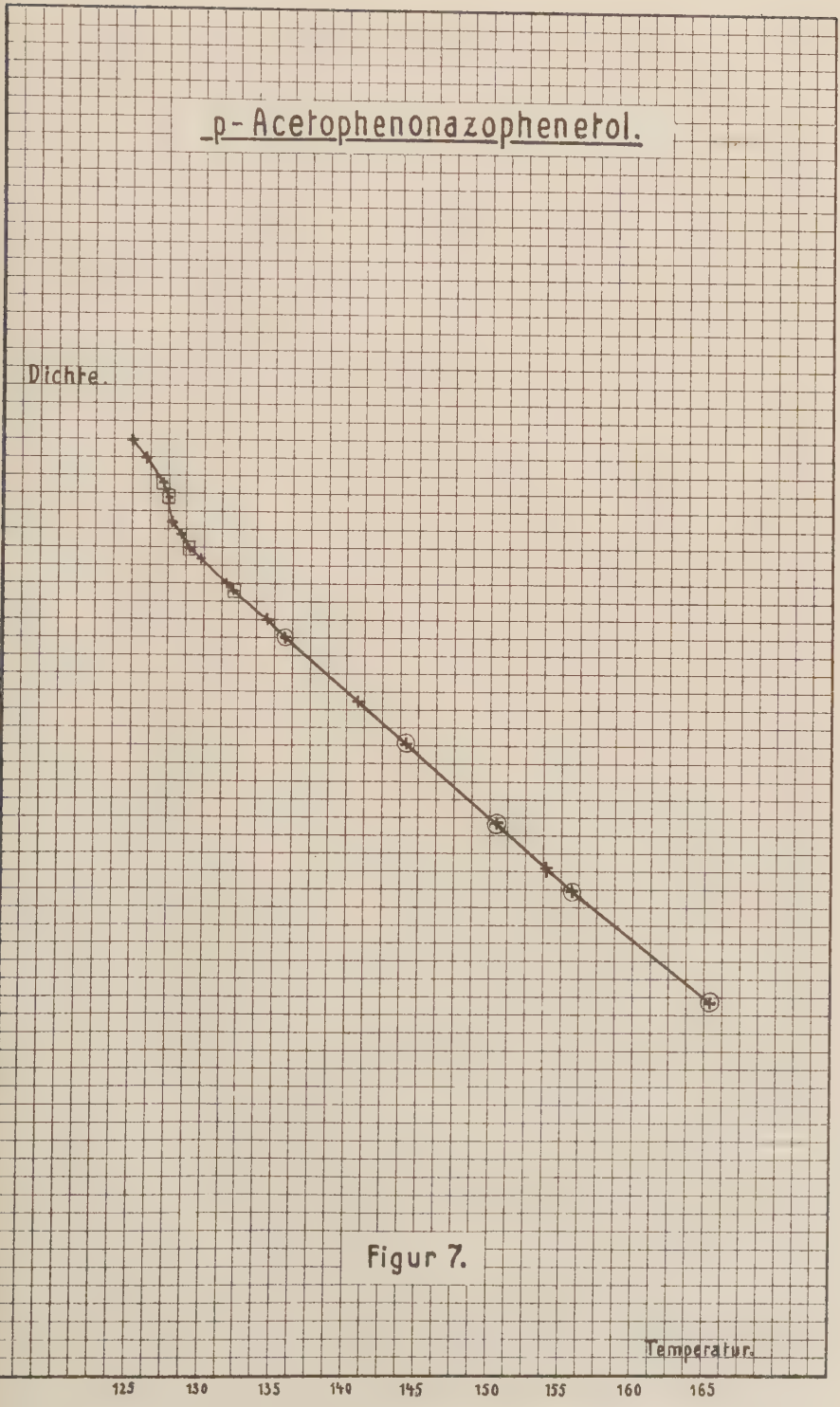


Figur 4.

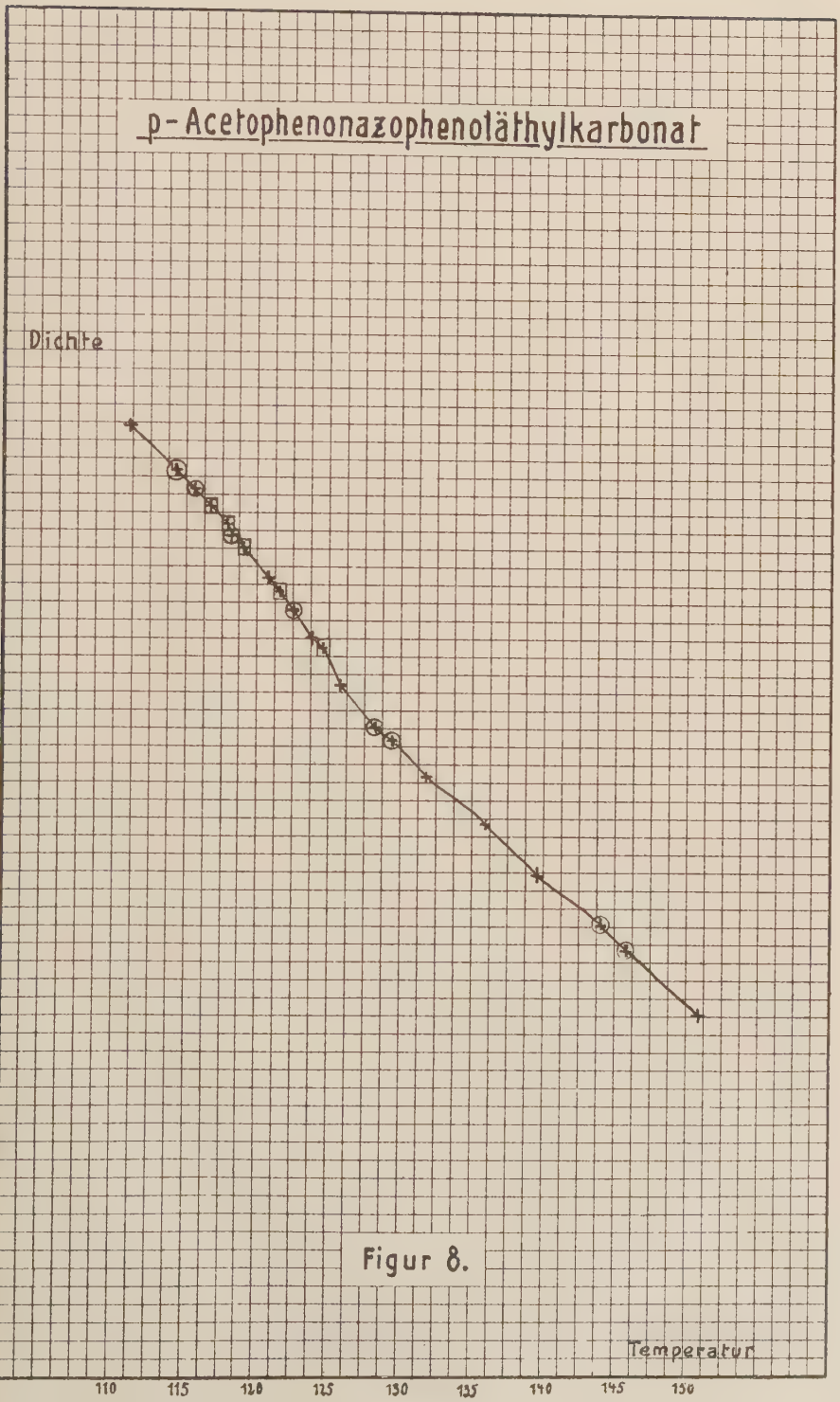
Figur 5.


p-Anisolazophenoläthylkarbonat.
Dichte
1,03
1,02
1,01
1,00
0,99
100
105
110
115
120
125
130
135
140
Temperatur

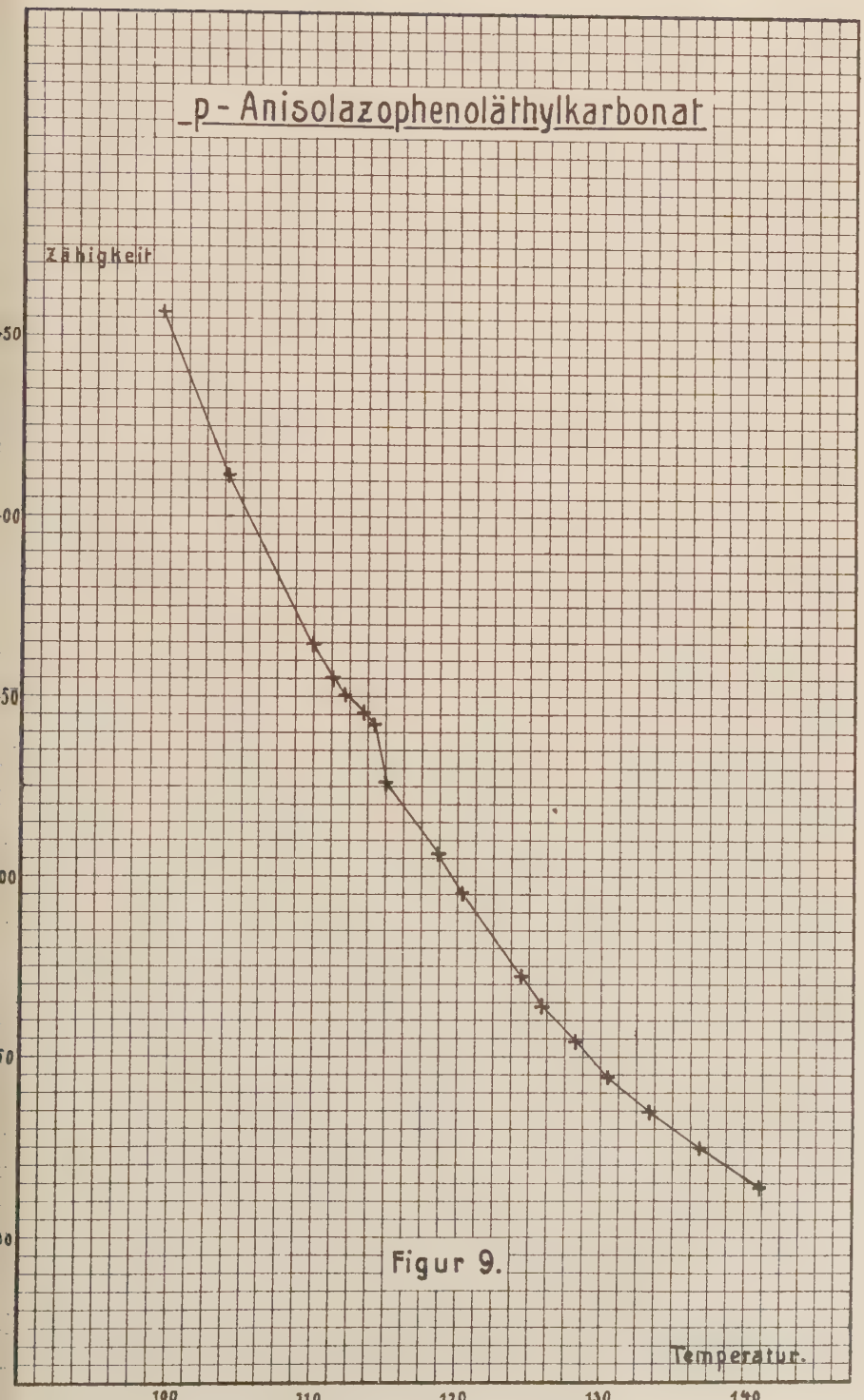
Figur 6.


p-Acetophenonazophenetol.
Dichte.
,96
,95
,94
93
125
130
135
140
145
150
155
160
165
Temperatur.

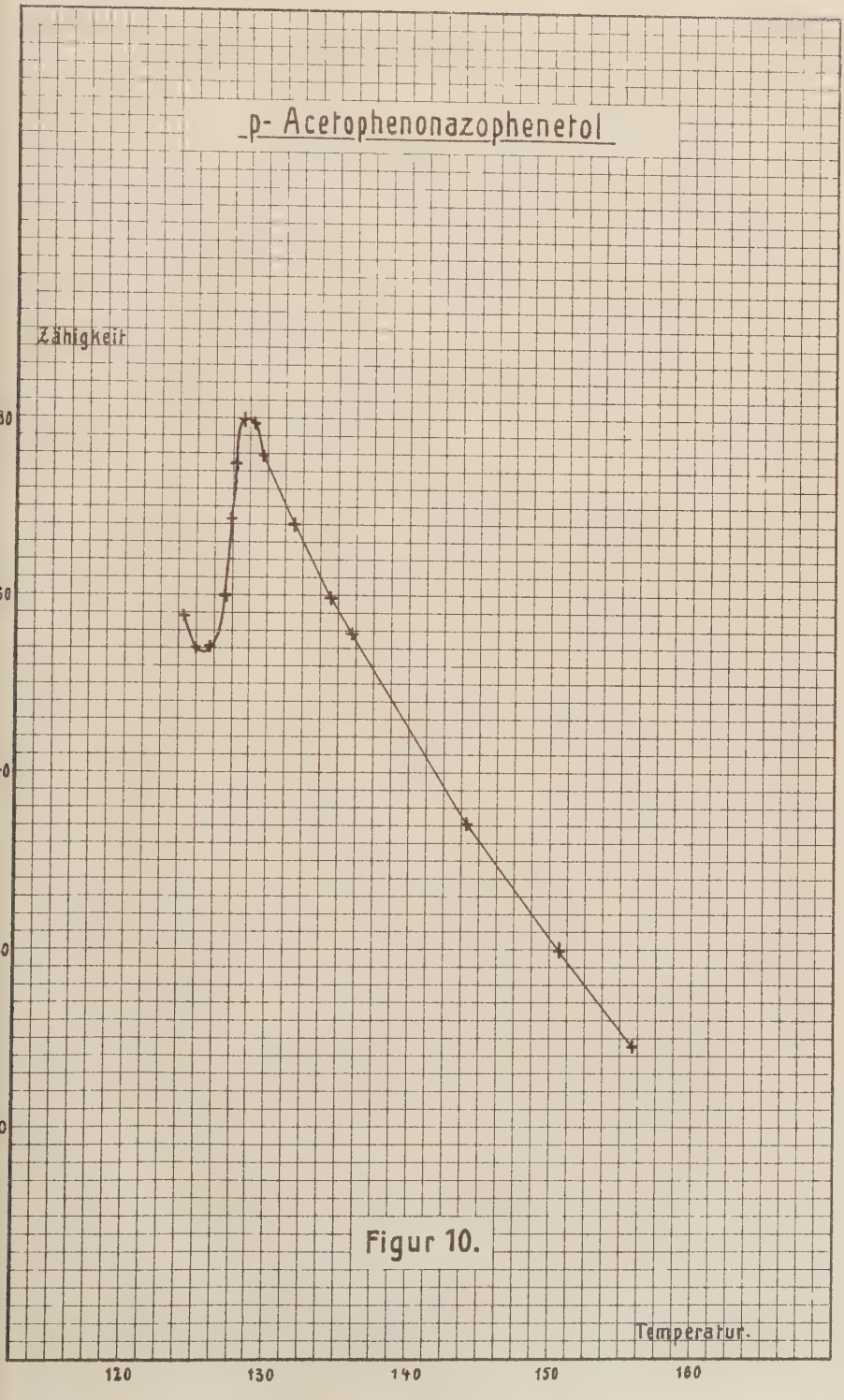
Figur 7.


p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat
Dichte
1,03
1,02
1,01
1,00
0,99
110
115
120
125
130
135
140
145
150
Temperatur

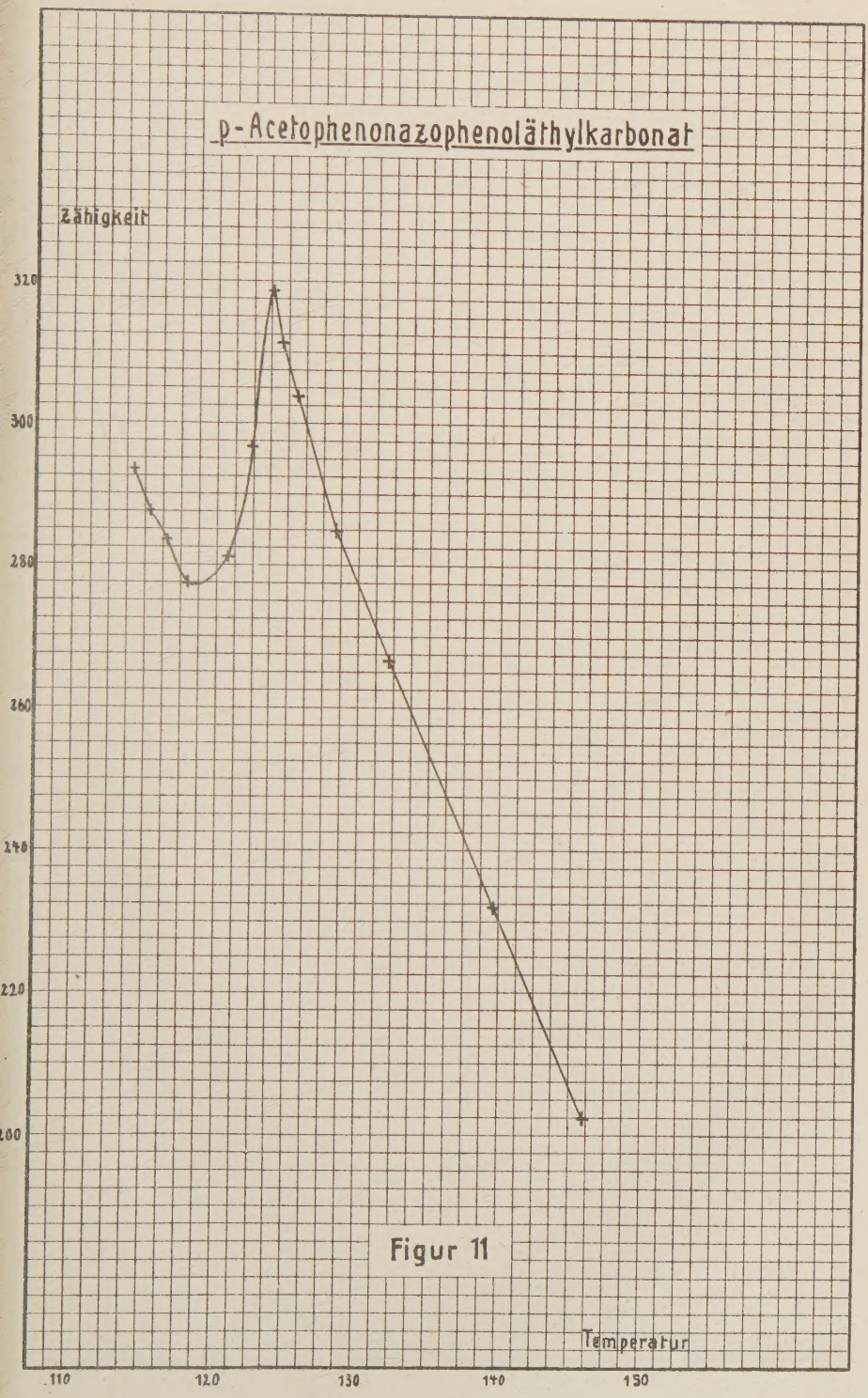
Figur 8.


p-Anisolazophenoläthylkarbonat
Zähigkeit
Temperatur.
100
110
120
130
140

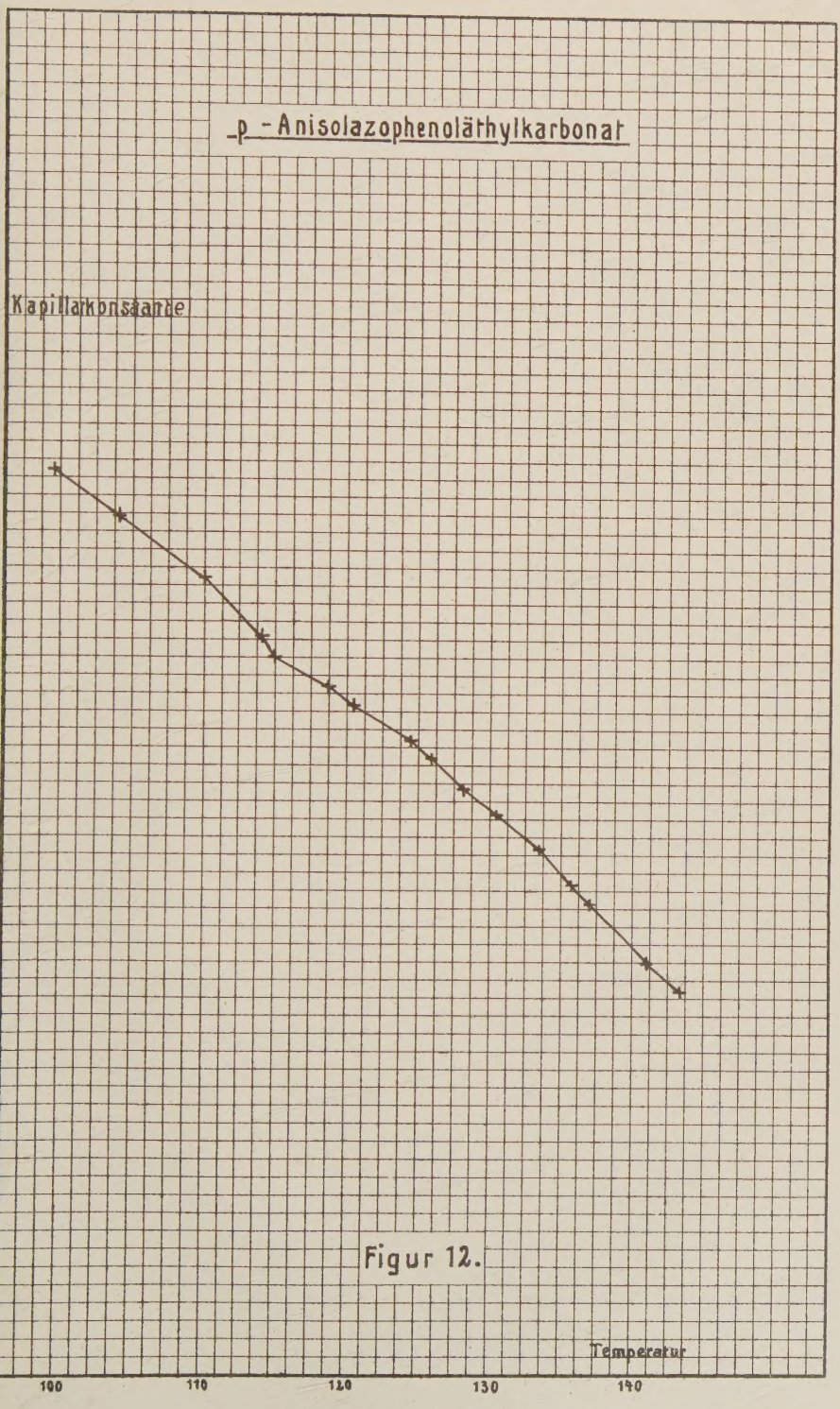
Figur 9.


p- Acetophenonazophenetol
Zähigkeit
180
160
140
120
00
120
130
140
150
160
Temperatur.

Figur 10.


p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat
Zähigkeit
320
300
280
260
240
220
200
110
120
130
140
150
Temperatur

Figur 11


p - Anisolazophenoläthylkarbonat
Kapillarkonstante
31
30
29
28
100
110
120
130
140
Temperatur

Figur 12.